

STM発光分光による固体表面の研究

著者	伊藤 仁彦
号	1737
発行年	1994
URL	http://hdl.handle.net/10097/7010

氏 名	伊 藤 仁 彦
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 24 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	STM 発光分光による固体表面の研究
指 導 教 官	東北大学教授 潮田 資勝
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 潮田 資勝 東北大学教授 渡邊 剛 東北大学教授 伊藤 正 東北大学教授 齋藤 好民 東北大学助教授 上原 洋一

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM) の探針と試料間に数 [V] のバイアス電圧を印加すると可視領域の発光 (STM 発光) がおこることが知られている。STM 発光計測から従来の方法では測定不可能であった試料表面の局所的な光物性を原子尺度の位置分離能で調べることが可能となる。しかし発光強度が微弱であるため、これまではある波長範囲で積分した積分発光強度の面内分布と STM 像 (試料表面の幾何形状) との比較が中心的に調べられてきた。発光スペクトル計測も行われているが、探針位置を固定し、高いトンネル電流 (10~100 [nA]) を流して測定する場合が多く、試料表面を破壊してしまう危険性が非常に高い。また発光スペクトル計測にはある程度の露光時間を必要とするため、露光中に探針位置が熱的に移動してしまうことは不可避である。したがって、STM ならではの高い位置分解能で発光スペクトルの試料面内の場所依存性を調べることは困難であり、それを議論した研究は現在のところない。

本研究は、発光計測系の高感度化をはかり小さいトンネル電流、短い露光時間で STM 発光スペクトルの試料表面内の場所依存性を金属および半導体試料について測定し、表面構造との関係を明らかにすることを目的として行った。

第2章 STM 発光

本章では、これまでに調べている金属、および半導体試料における STM 発光機構を概説し、STM 発光計測における試料表面の幾何形状あるいは電子状態と場所場所で測定した発光スペクトルとを比較することの重要性について述べる。

金属試料の場合、STM 発光は電子のトンネルに伴って探針／試料間に励起されるローカルプラズモン (Localized Surface Plasmon : LSP) によることが知られている。この LSP の励起特性や光子への変換効率は接合を形成する物質の誘電率や幾何形状に依存するので、STM 発光スペクトルは探針と表面構造との相対的な位置関係によって変化すること考えられる。この変化を実験的に調べたのが第4章である。

また、発光スペクトルのカットオフエネルギーは電子がトンネルした際対向電極中でもちうる最大のエネルギーを表しており、これが場所場所によって変化する試料では発光スペクトルのカットオフエネルギーも変化することが期待される。本研究では第5章でこの現象について調べる。

一方、半導体試料の STM 発光機構としては、探針から注入された少数キャリアと試料中の多数キャリアとの再結合や高バイアス電圧を印加した際のインパクトイオンゼーションによる発光などが知られている。本研究では試料としてポーラスシリコンを選び、第6章でその実験結果について述べる。

第3章 実験装置

本章では、本研究で用いた STM と発光計測系について説明し、発光スペクトルの場所依存性測定のために行った STM の安定化と発光計測系の高感度化について述べる。用いた STM や真空系は従来より研究室で開発されてきたものであるが、高分解能化のため改良を加え、STM 単体では高配向熱分解グラファイト (HOPG) の原子像測定可能な程度の空間分解能を得た。また、発光計測系については光検出器や分光器を見直し、従来より約10倍の感度を有するシステムとした。

第4章 Au 蒸着膜の STM 発光分光

本章ではガラス基板上の Au 蒸着膜を試料として、STM で決定される表面構造と探針との相対的な位置関係と、場所場所で測定される STM 発光スペクトルとの関係について調べる。Au など貴金属の蒸着膜は粒状構造をしており、STM 発光スペクトルには試料・探針間に印加したバイアス電圧に依存しない構造が観測される。この構造はトンネル電子によって励起された LSP の特性を反映している。トンネル電流を 5 [nA] におさえ、表面構造を破壊せずに発光スペクトルの場所依存性を測定したところ、探針位置によらずに発光スペクトル中に ~ 1.7 [eV] と ~ 2.0 [eV] を中心とする2つの構造が観測された。この構造のうち、探針が Au グレイン (凸部) 頂上に位置したとき ~ 1.7 [eV] 側が、探針が Au グレイン間 (凹部) に位置したとき ~ 2.0 [eV] 側が強くなることがわかった。そこで、Au 蒸着膜の1つ1つのグレインを Au の球状微粒子とみなし、微粒子の表面プラズモンの特性を考察することにより、得られた実験結果を説明することを試みた。その結果、 ~ 1.7 [eV] の構造を Au 微粒子のダイポールモードに、 ~ 2.0 [eV] の構造をマルチポール

モードに対応させることにより、探針位置による発光スペクトルの変化をあまく説明することができることを示した。

第5章 薄い絶縁膜上の Au 微粒子の STM 発光分光

この系では1電子のトンネルに伴う金属微粒子のチャージアップに起因するクーロン階段が電圧・電流特性中に現れることが知られている。第2章で述べたように、STM 発光スペクトルにはトンネル電子がトンネルした先の電極中でもちうる最大エネルギーに相当するカットオフエネルギーが存在するが、金属微粒子のチャージアップがおこるとカットオフエネルギーがシフトすることが予想される。実際に電圧・電流特性にクーロン階段が観測されている試料と同じ方法で準備した試料について発光スペクトルのカットオフエネルギーシフトの微粒子サイズ依存性を室温中で測定することに成功した。サイズの小さい粒子のカットオフエネルギーシフト量は大きい粒子のものよりも大きく、その量が1電子トンネルに伴う Au 微粒子のチャージアップエネルギーに相当するものであることがわかった。この結果は電圧・電流特性測定と異なり、室温においても STM 発光スペクトル測定から微小試料のチャージアップ効果が良い S/N 比で測定できることを示すものである。

第6章 ポーラスシリコンの STM 発光分光

ポーラスシリコンは Si 基板と HF 溶液中で陽極化成することにより得られる Si の特殊形態のことである。近年このポーラスシリコンから非常に強い可視発光がおこることが発見され、ULSI 技術をフルに活かして発光デバイスができる可能性から注目されている。発光の起源は結晶 Si が nm サイズに微細化することによると考えられているが、構造の複雑性から発光機構の解明が困難となっている。STM 発光実験によれば微細構造 1 つ 1 つの発光特性を調べられるので発光機構解明のためにも有効な手段であると考えられる。p⁺基板 (0.005 [Ωcm]) から製作したポーラスシリコンについて STM 発光スペクトル計測を行ったところ、探針下の Si 微細構造の直径が ~9 [nm] から ~3 [nm] に小さくなると、そこからの STM 発光スペクトルのピークがブルーシフトすることを発見した。この原因について Si 微細構造の量子閉じこめ効果で説明が可能であると考えられる。

第7章 総 括

本研究は、STM 発光スペクトルの試料表面内の場所依存性を金属、および半導体試料について測定し、表面構造との関係を明らかにすることを目的として行った。選んだ試料は Au 蒸着膜、薄い絶縁膜上の Au 微粒子、およびポーラスシリコンで、それぞれについて表面を破壊しないトンネル電流で発光スペクトル計測に成功し、STM で計測される表面構造との比較を行った。第4章から第6章の結果はすべて、この計測法によって初めてわかる事実であり、この計測法の重要性を示すことができた。

審 査 結 果 の 要 旨

走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観測される電子トンネルに伴う可視発光現象の発光特性解析からは、トンネル電流が流れる局所的な領域の光物性や誘電特性を原子尺度の高い位置分解能で詳細に調べることが可能となる。しかし、これまでの研究では試料表面の幾何形状と発光スペクトルの関係は調べられていなかった。本論文は、発光スペクトルの場所依存性をナノメートルスケールの位置分解能で金属および半導体試料について調べたもので全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、これまでに研究されている STM 発光機構について金属試料と半導体試料の場合に分けて述べている。

第 3 章では、本研究で用いた STM と発光計測系について述べ、目的達成のために行った改良点について述べている。

第 4 章では、Au 蒸着膜を試料として探針位置による発光スペクトルを測定し、粒子状のグレイン上の探針位置によって発光スペクトルが変化することを発見している。これは STM 像から決定される表面幾何形状と発光スペクトルとの関係を調べたことにより初めてわかる重要な知見である。

第 5 章では、薄い絶縁膜上の Au 微粒子を試料として 1 電子のトンネルに伴う静電エネルギーの変化が発光スペクトルに与える影響について調べ、Au 微粒子のサイズによってカットオフエネルギーが変化することを示している。この結果は、発光スペクトルから微細な物質の電位を室温中で測定可能であることを示したもので、新しい計測技術開発の方向を示唆する重要な知見である。

第 6 章ではポースシリコンについて、探針下の微細構造と発光スペクトルとの関係について調べ、探針下の Si 微細構造のサイズによって発光スペクトルのピークエネルギーが変化することを発見している。これは、個々の半導体微細構造の分光学的な物性評価を直接行えることを初めて示したものであり重要な知見である。

第 7 章は、総括である。

以上要するに、本論文は金属および半導体試料の STM 発光スペクトルが探針下の表面幾何形状によって変化することを発見し、この発光測定方法の有用性を示したものであり、応用物理学および表面物性工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。